ÜBER DAS

ULTRAVIOLETTE LINIENSPECTRUM DES ELEMENTAREN BOR

VON

DR. JOSEF MARIA EDER

UND

EDUARD VALENTA

IN WIEN.

(Mit 1 lithographischen Spectraltafel.)

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 13. APRIL 1893.

Das Emissionsspectrum des elementaren Bor im Inductionsfunken, sowie das Spectrum des durch den Dampf von Borchlorid und Fluorbor schlagenden Inductionsfunkens ist mehreremale Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Ein Blick auf das Resultat dieser den unseren vorausgehenden Versuche zeigt sofort, dass von dem Linienspectrum des Bor im sichtbaren Theile nur einige grüne, und im ultravioletten Theile nur drei Linien bezüglich ihrer Wellenlänge bekannt sind, und dass über die Lage anderer unzweifelhaft vorhandener Borlinien Unsicherheit herrscht.

Die ersten Angaben über das Spectrum des Bor verdanken wir Troost und Hautefeuille,[1] welche den Inductionsfunken durch eine Atmosphäre von Chlorbor und Fluorbor durchschlagen liessen und ein aus zahlreichen Linien bestehendes Spectrum erhielten, dessen hellste Linien zwei Doppellinien im Grün und eine Doppellinie im Blau waren; im Ultraviolett geben Troost und Hautefeuille ein cannelirtes Spectrum an. Wellenlängenbestimmungen fehlen bei diesen Angaben vollkommen.

Auch Salet[2] untersuchte das Spectrum des durch Chlorbor und Fluorbor schlagenden Funkens konnte aber keine zu Wellenlängenmessungen hinreichend scharfen Linien erhalten. Im ersteren Falle dominirte das Chlorspectrum, im letzteren Falle trat stets das Spectrum des als Unreinigkeit vorhandenen Siliciums auf, welches die Untersuchungsergebnisse unsicher machte. Eine bei diesen Untersuchungen auftretende gelbe Linie (von $\lambda = 581$?) hielt Salet möglicherweise für Bor als charakteristisch. Es ist Salet gelungen, die Ausmessung des Flammenspectrums des mit Wasserstoff an der Luft verbrennenden Chlorbors, respective Fluorbors zu bewerkstelligen. Die grüne Flamme der verbrennenden Borverbindungen gibt hiebei ein deutliches Bandenspectrum, welches aber nicht dem elementaren Bor, sondern der Borsäure zukommt.

---

[1] Compt. rend. 1871, Bd. 73, S. 260.

[2] Annal. Chim. Phys. 1873, Serie IV, Bd. 28, S. 59.

Während Salet keine Resultate bezüglich des Spectrums des elementaren Bor erzielte, gelang Ciamician[1] die Herstellung eines Borspectrums, indem er reines Fluorbor in einer Platinretorte, frei von Silicium, herstellte und den Funken durch den Dampf schlagen liess.

Ausserdem erhielt Ciamician dasselbe Spectrum, wenn er einen starken Inductionsfunken (aber ohne Leydenerflaschen)[2] zwischen Electroden von graphitischem Bor in einer Wasserstoffatmosphäre überschlagen liess; er beschreibt das Linienspectrum des Bor als bestehend aus mehreren grünen und einer violetten Linie. Wenn man mit Fluorbor arbeitet und schwache Ströme ohne Flaschenladung anwendet, soll nach Ciamician ein zweites Bandenspectrum auftreten, welches dem Bor zukommen soll und aus schattirten Banden besteht. Die Wellenlängen sind nach Ciamician:

	Für das Linienspectrum des Bor	Für das Bandenspectrum des Bor
$\lambda =$	5103	4985
Grün	4981	4962
Grün	4966	4943
Grün	4964	4243
Violett	3596	4192
		4166
		4122

Die einzige stärker brechbare Borlinie, welche Ciamician als violette Linie bezeichnet, hat seinen Angaben (s. a. a. O.) zur Folge die Wellenlänge von $\lambda = 3596$. Diese Wellenlänge in Ciamician's Originalabhandlung ist aber jedenfalls mit starken Fehlern (wahrscheinlich Druckfehlern) behaftet, denn Ciamician sah eine dunkelviolette Linie, während die Wellenlänge 3596 einer Linie zukommt, welche weit im Ultraviolett liegt, also nicht sichtbar sein kann. Auch die von Ciamician gegebene Zeichnung der fraglichen Linie im Borspectrum stimmt nicht mit der Wellenlänge 3596 überein, denn die zwei letzten, eben noch sichtbaren Calciumlinien (vermuthlich $\lambda = 3969$ und $\lambda = 3933$) setzt Ciamician in seiner Zeichnung weiter gegen das brechbare Ende des Spectrums, als die fragliche Borlinie. Die Bestimmung der Wellenlänge dieser Linie ist also auf Grund der Ciamician'schen Daten nicht gut thunlich, und haben wir deshalb diese unsichere Linie aus dem Verzeichniss der bis jetzt bekannten Linien gestrichen.

Es reducirt sich dem zufolge unsere bisherige Kenntniss des Emissionsspectrums des Bor auf eine grüne einfache und eine grüne Tripletlinie. Von Hartley[3] liegen nur kurze Angaben über das ultraviolette Spectrum des Bor vor; derselbe constatirte, dass eine Linie von $\lambda = 3450 \cdot 1$, und eine Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 2497 \cdot 0 \\ 2496 \cdot 2 \end{cases}$ charakteristische kräftige Linien sind, welche dem Bor zukommen.

Bei unseren Untersuchungen über das Funkenspectrum des elementaren Bor bedienten wir uns des krystallisirten Bor (der sogenannten Bordiamanten), welches uns in schönen, ungefähr 1·5 *mm* langen Krystallen von Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Bauer freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Die Versuche, mit derartigen Bordiamanten messbare Funkenspectren zu erhalten, schlugen anfangs fehl, da diese Krystalle schlechte Leiter der Electricität sind und der Funke daher statt von Krystall zu Krystall, meistens von der anfangs benützten Platinfassung des einen zur Platinfassung des anderen Krystalles überschlug. Die Platinfassung erwies sich dem zufolge als unbrauchbar, weil die zahlreichen kräftigen Platinlinien die schwachen Borlinien verdeckten.

Deshalb liessen wir die Borkrystalle nach Art der Diamanten, wie selbe zum Glasschneiden benützt werden, in reines Blei fassen, so dass die Krystalle zur Hälfte aus der Fassung herausragten. Der Inductionsfunke gibt unter diesen Verhältnissen ein gutes Spectrum des Bor, selbstverständlich neben den Bleilinien. Da der Funke von allen Seiten das Bor umspült, wird so viel von letzterem mitgerissen, dass die Herstellung von Spectrumphotographien mit gut ausgebildeten Borlinien ermöglicht wurde.

---

[1] Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch. in Wien Mathem.-naturw. Classe Bd. 82. 1890. Juli.

[2] Nach Ciamician soll das Borspectrum zwischen Borelectroden nicht erscheinen, sobald man Leydenerflaschen einschaltet; man soll in diesem Falle nur das Wasserstoffspectrum sehen.

[3] Proc. of the Royal. Society 1883. Bd. 35, S. 301.

Die Bedingungen zum Gelingen des Versuches liegen darin, dass ein sehr kräftiger Inductionsfunke benützt wird; wir arbeiteten mit dem von der »Wiener Elektricitäts-Gesellschaft« gelieferten Dynamostrom (Gleichstrom), welcher durch Widerstände auf 6 Ampères bei 110 Volts Spannung gebracht worden war.

Die primäre Spirale unseres Ruhmkorff [1] hatte eine Wickelung von 320 Windungen (Länge des Drahtes: 82 *m*, Stärke: 2·5 *mm*); die Secundärspirale hatte eine Wickelung von 52800 Windungen (Länge des Drathes: 14000 *m*, Stärke: 0·17 *mm*.

Da das Blei unter der Wirkung des Inductiosfunkens an der Luft eine rasche Oxydation erleidet, musste der Versuch in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden,[2] wodurch gleichzeitig die störenden zahlreichen Luftlinien beseitigt wurden. Zur Eliminirung der Bleilinien, welche das Borspectrum durchsetzen, photographirten wir das Funkenspectrum desselben Bleies (ohne Bor) bei gleichlanger Belichtungsdauer unter das vorige.

Da ferner die Bordiamanten aluminiumhältig sind, so treten im Funkenspectrum die Hauptlinien des metallischen Aluminiums auf, welche gleichfalls durch Nebenphotographieren eliminirt wurden; dasselbe gilt von den Kohlenlinien, von denen wir übrigens nur Spuren erhielten. Auf diese Weise gelang es uns, durch Eliminirung der fremden Linien das Borspectrum mit Sicherheit festzustellen.

Schon bei verhältnissmässig sehr kurzen Belichtungen (einige Minuten Belichtungszeit) treten in der Spectrumphotographie im Ultraviolett die kräftigsten Borlinien hervor, und zwar die Linien von den Wellenlängen:

$$\lambda = 3451{\cdot}3$$
$$\lambda = 2497{\cdot}7$$
$$\lambda = 2496{\cdot}8,$$

welche als Hauptlinien des Bors bezeichnet werden müssen, indem sie an photographischer Wirksamkeit alle sichtbaren Borlinien weit übertreffen, so dass man sagen kann: die wesentlichen und charakteristischen Hauptlinien des Bor liegen im Ultravioletten. Unter diesen Linien ist die Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 2497{\cdot}7 \\ 2496{\cdot}8 \end{cases}$ die kräftigste im ganzen Spectrum. Die meisten anderen ultravioletten Borlinien, welche, wenn auch nicht so intensiv als die genannten auftretend, dennoch als charakteristiche Hauptlinien des Borspectrums angesehen werden müssen, treten bei der spectrographischen Aufnahme viel früher hervor, als die wenigen sichtbaren Borlinien, worin das Borspectrum sich dem Spectrum des Siliciums und Kohlenstoffes ähnlich verhält.

Die übrigen ultravioletten Linien des Bor, deren Wellenlängen weiter unten genauer angeführt sind erstrecken sich bis weit ins Ultraviolett. Das sichtbare Borspectrum ist, sowohl was Zahl als Stärke der Linien anbelangt, dem ultravioletten Spectrum untergeordnet.

Nachstehende Tabelle enthält das Verzeichniss jener Linien, welche unseren Untersuchungen zufolge dem elementaren Bor zukommen, und zwar bezogen auf Rowland's respective Kaiser und Runge's Normalzahlen der Wellenlängen. Ausser den sieben bereits bekannten, haben wir noch vierzehn neue Borlinien aufgefunden, so dass die Anzahl der gegenwärtig bekannten und bezüglich ihrer Wellenlänge sichergestellten Linien des elementaren Bor hiedurch auf 22 erhöht wurde. Dabei besteht die überwiegende Anzahl der Borlinien aus Doppellinien, welche sehr deutlich und namentlich für das Ultraviolett eigenthümlich sind; nur eine einzige Hauptlinie ($\lambda = 3451{\cdot}3$) konnten wir nicht auflösen und mussten sie demzufolge ebenso wie die schwache Borlinie $\lambda = 2388{\cdot}5$ als einfache Linie führen. In der folgenden Tabelle sind neben unseren Angaben die Wellenlängenmessungen Ciamician's und Hartley's der grösseren Übersichtlichkeit halber aufgenommen.

---

[1] Von Kaiser und Schmidt in Berlin bezogen.

[2] Über die Versuchsanordnung siehe Eder und Valenta: »Über das Emissionsspectrum des Kohlenstoffes und Siliciums.« Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. (Vorgelegt am 19. Jänner 1893.)

Da die photographische Reproduction des Spectrums des bleigefassten Bordiamanten wegen der grossen Menge vorhandener fremder Linien, ebenso wie das mittelst Kohleelectroden und Borsäure erzeugte Spectrum der Übersichtlichkeit vollkommen entbehrt, so haben wir auf die heliographische Wiedergabe verzichtet. Wir geben jedoch im Anschlusse eine auf lithographischem Wege reproducirte Zeichnung des Borspectrums, und zwar geben die Scalentheile die Wellenlängen in A. E. (Angström'sche Einheiten) an.

Linienspectrum des elementaren Bor.

Ciamician	Hartley	Eder und Valenta	Linien-Intensität	
λ	λ	λ	*i*	
5103			1	
4981			1	
4966			1	
4964			1	
		3957·9	2	
		3941·7	2	
		3829·3	1	
		3824·5	1	
	3450·6	3451·3	6	Hauptlinie
		3246·9	1	
		2689·0	1	
		2686·2	1	
	2497·0	2497·7	10	Hauptlinien
	2496·2	2496·8	10	
		2388·5	1	
		2267·0	2	Hauptlinien
		2266·4	2	
		2088·8	2	
		2088·4	2	
		2066·2	2	
		2064·6	2	

Nach unseren Versuchen tritt also das Spectrum des elementaren Bor im starken Inductionsfunken (Flaschenfunken) auf: wir können daher Ciamician's Angaben nicht beipflichten, welcher sagt, dass das Borspectrum nur im Inductionsfunken ohne Leydenerflaschen erscheint. Der Grund, warum Ciamician das Borspectrum in einer Wasserstoffatmosphäre im Flaschenfunken nicht sah, mag wahrscheinlich darin liegen, dass ihn das helle Wasserstoffspectrum blendete und er deshalb das Borspectrum übersah. Bei der Anwendung der photographischen Methoden konnten wir im Flaschenfunken stets das Borspectrum leicht nachweisen.

Im Anschlusse an unsere Versuche mit elementarem Bor, studirten wir das spectroskopische Verhalten der Borsäure im starken Inductionsfunken.

Wir beobachteten hiebei, dass man je nach der Stärke des Funkens und je nach der Versuchsanordnung, aus wässeriger Borsäurelösung sowohl das von Lecoq erwähnte Verbindungspectrum der Borsäure erhalten kann, als auch das Spectrum des elementaren Bor. Schlägt nämlich der Inductionsfunke (ohne Flasche) mit Hilfe eines Fulgurators durch wässerige Borsäurelösung, so entsteht das Verbindungsspectrum der Borsäure. Die Versuchsanordnung kann im Sinne der Lecoq'schen Versuche geschehen.[1]

Bei der hiebei obwaltenden niederen Temperatur tritt das Verbindungsspectrum der Borsäure auf, welches mit dem Bandenspectrum der Borsäureflamme identisch ist.[2]

Auch der zwischen Kohleelectroden, welche mit Borsäurelösung (am besten mit etwas Salzsäure angesäuert) befeuchtet sind, überschlagende schwache Inductionsfunke (ohne Flasche) zeigt das Bor-

[1] H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse, 1889, I. Theil, S. 96.

[2] Wird in einer späteren Abhandlung ausführlich besprochen werden.

säure-Bandenspectrum, wenn auch undeutlicher, als dasselbe beim Überspringen des Funkens direct in die wässerige Borsäurelösung erhalten wird.

Wird jedoch gereinigte und durch Glühen leitend gemachte Holzkohle[1] mit concentrirter reiner wässeriger Borsäurelösung imprägnirt, in einer Wasserstoffatmosphäre dem oben erwähnten kräftigen Inductionsfunken von sechs Leydenerflaschen ausgesetzt, so erhält man das Spectrum des elementaren Bor.[2] Es erleidet die Borsäure bei diesem Experimente eine vollkommene Spaltung und man erhält sämmtliche Borlinien mit grosser Deutlichkeit. Zur Durchführung dieses Versuches bedienten wir uns einer relativ sehr reinen Borsäure.[3] Diese wurde in Wasser bis zur Sättigung gelöst und damit die wie beschrieben gereinigten Kohleelectroden zeitweilig betropft. Es wurde nun ein kräftiger Inductionsfunke, durch Verwendung eines starken Ruhmkorff, sechs Leydenerflaschen und eines Stromes von 2 Ampères und 110 Volts erhalten, zwischen den Electroden in einer Wasserstoffatmosphäre durchschlagen gelassen. Das fast weisse Licht des Funkens ergab ein Spectrum im Quarzspectropraphen, über, respective unter welches zur Eliminirung von fremden Linien einerseits das unter gleichen Umständen hergestellte Normalspectrum, anderseits das Spectrum der Kohleelectroden (mit destillirtem Wasser befeuchtet in einer Wasserstoffatmosphäre) photographirt wurde.

Es ist bemerkenswert, das im sichtbaren Theile des Spectrums das an und für sich in diesem Bezirke sehr schwache und wenig charakteristische Borspectrum kaum bemerkbar ist, während im Ultraviolett alle Hauptlinien des Bor mit voller Schärfe und Klarheit hervortreten.

Bei Verwendung eines sehr schwachen Inductionsstromes (Inductorium mit kurzer Wickelung) kommt das Borsäurespectrum, wenn man mit Salzsäure angesäuerte wässerige Borsäurelösung und Kohleelectroden wie beschrieben, verwendet, mit zum Vorschein, wenngleich diese Reaction meist undeutlich auftritt. Bei Verwendung eines kräftigen Inductoriums und von sechs Leydenerflaschen, wie wir die Anordnung beschrieben haben, gibt Borsäure, in concentrirter wässeriger Lösung auf Kohleelectroden getropft, das Linienspectrum des elementaren Bor. Dasselbe ist im sichtbaren Theile, da es von den stark verbreiterten fremden Linien (Kohle) beeinflusst wird, zwar nicht ganz deutlich, dagegen treten die beschriebenen Hauptlinien des Bor im Ultraviolett vorzüglich hervor, selbst im brechbarsten Theile des Spectrums. In diesem brechbarsten Theile ist die Borreation besonders empfindlich, und es erscheint deshalb diese Spectralreaction zum Studium, wie zum spectrographischen Nachweise des Bor in Verbindungen ganz besonders geeignet.

---

[1] Siehe die bereits citirte Abhandlung: Über das Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes. Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. (Vorgelegt am 19. Jänner 1893.)

[2] Trockene Borsäure und Kohle gibt nur schwierig schwache Borspectren.

[3] Bezogen von Dr. Th. Schuchardt in Görlitz.